

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT22.08.00
REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月 5日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第222292号

出 願 人

Applicant (s):

住友化学工業株式会社

JP 00/05229

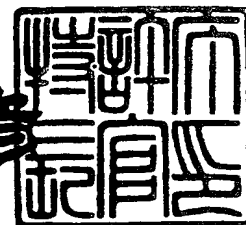
E K U

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



【書類名】 特許願

【整理番号】 P150596

【提出日】 平成11年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 7/04

【発明の名称】 塩素の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 関 航平

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 日比 卓男

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市中央区北 9 条西 1 6 丁目 1 番地 1

 【氏名】 奥原 敏夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、該触媒として、 $L(a)/K(a)$ 、 $L(b)/K(b)$ および $L(c)/K(c)$ のうち、当該比率が 0.8 以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法。

$K(a) \sim K(c)$: 担持酸化ルテニウム触媒 a、b および c を、テスト反応管の入り口から a、b および c の順にテスト反応管に充填する。ただし、標準テスト条件として触媒 a、b および c の充填重量と充填密度から計算した充填体積比率は、2 : 13 : 5 である。触媒 b は b' と b'' から構成されてもよく、a と b が同一の触媒であってもよい。次に、充填した触媒全体の体積を 1 としたとき、塩化水素を標準状態で 1 時間当たり触媒全体積の 450 倍及び同じく酸素を 225 倍流通させ、加熱して塩素を得る反応を 80 時間行う。このときの塩化水素の転化率は 70% 以上とする。反応後、触媒 a、b または c を、一旦 450℃ で 2 時間水素還元する。次に、a、b および c の各触媒に対して、CO を吸着させ、その後昇温脱離を行って脱離してくる CO と CO₂ の量を測定する。かくして、a、b または c の各触媒について測定された CO と CO₂ の脱離量を $K(a)$ 、 $K(b)$ および $K(c)$ とする。

$L(a) \sim L(c)$: 塩素を得る反応を 500 ~ 520 時間行うこと以外、上記 $K(a) \sim K(c)$ を求める場合と同様に行い、a、b または c の各触媒について測定された CO と CO₂ の脱離量を $L(a)$ 、 $L(b)$ および $L(c)$ とする。

【請求項 2】 触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、該触媒として、 $N(a)/M(a)$ 、 $N(b)/M(b)$ および $N(c)/M(c)$ のうち、当該比率が 0.8 以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法。

$M(a) \sim M(c)$: 担持酸化ルテニウム触媒 a、b および c を、テスト反応管の入り口から a、b および c の順にテスト反応管に充填する。ただし、標準テ

スト条件として触媒 a、b および c の充填重量と充填密度から計算した充填体積比率は、2 : 1 3 : 5 である。触媒 b は b' と b'' から構成されてもよく、a と b が同一の触媒であってもよい。次に、充填した触媒全体の体積を 1 としたとき、塩化水素を標準状態で 1 時間当たり触媒全体積の 4 5 0 倍及び同じく酸素を 2 2 5 倍流通させ、加熱して塩素を得る反応を 8 0 時間行う。このときの塩化水素の転化率は 7 0 % 以上とする。かくして、反応後の a、b または c の各触媒について測定された触媒活性を M (a)、M (b) および M (c) とする。

N (a) ~ N (c) : 塩素を得る反応を 5 0 0 ~ 5 2 0 時間行うこと以外、上記 M (a) ~ M (c) を求める場合と同様に行い、反応後の a、b または c の各触媒について測定された触媒活性である。

【請求項 3】 触媒が、あらかじめ 6 0 0 °C 以上の高い温度で焼成した酸化チタン担体を用いて調製した担持酸化ルテニウム触媒である請求項 1 の製造方法

【請求項 4】 触媒が、あらかじめ 7 0 0 °C 以上の高い温度で焼成した酸化チタン担体を用いて調製した担持酸化ルテニウム触媒である請求項 1 の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造できるという特徴を有する塩素の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、Cu 系触媒を用いた Deacon 反応がよく知られている。また、たとえば、英国特許第 1、0 4 6、3 1 3 号公報には、ルテニウム化合物を含む触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が

記載されていて、更に、ルテニウム化合物の中でも、特に塩化ルテニウム (III) が有効であるとも記載されている。また、ルテニウム化合物を担体に担持して用いる方法も記載されており、担体として、シリカゲル、アルミナ、軽石、セラミック材料が例示されている。そして、実施例として、シリカに担持した塩化ルテニウム触媒があげられている。しかしながら、該特許公報で述べられているシリカ担持塩化ルテニウム (III) 触媒の調製法を追試して調製した触媒を用いて、実験を行ったところ、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が激しく、工業的な使用には不都合であることがわかった。また、たとえば、ヨーロッパ特許 E P 0 1 8 4 4 1 3 A 2 号公報には、酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されている。しかしながら、従来知られている方法では触媒の活性が不十分で、高い反応温度が必要となるという問題があった。

【0003】

触媒の活性が低い場合にはより高い反応温度が要求されるが、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する反応は平衡反応であり、反応温度が高い場合、平衡的に不利となり、塩化水素の平衡転化率が下がる。よって、触媒が高活性であれば、反応温度を下げることができるので、反応は平衡的に有利になり、より高い塩化水素の転化率を得ることができる。また、反応温度が高い場合は、触媒成分の揮散による活性低下を招く恐れもあり、この点からも高活性で、低温で利用できる触媒の開発が望まれていた。

【0004】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによって平衡的により有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。さらに、工業的には触媒活性の低下が起こりにくい触媒が望まれる。触媒活性の経時変化を測定したときに、より低下率の少ない触媒が好ましい。つまり、寿命の長い触媒が要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能とし、更には当該反応において用いる、寿命の長い触媒の製造方法を示し、その触媒を用いた塩素の製造方法を提供する点に存する。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のうち第一の発明は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、該触媒として、 $L(a)/K(a)$ 、 $L(b)/K(b)$ および $L(c)/K(c)$ のうち、当該比率が 0.8 以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法に係るものである。

$K(a) \sim K(c)$: 担持酸化ルテニウム触媒 a 、 b および c を、テスト反応管の入り口から a 、 b および c の順にテスト反応管に充填する。ただし、標準テスト条件として触媒 a 、 b および c の充填重量と充填密度から計算した充填体積比率は、2 : 13 : 5 である。触媒 b は b' と b'' から構成されてもよく、 a と b が同一の触媒であってもよい。次に、充填した触媒全体の体積を 1 としたとき、塩化水素を標準状態で 1 時間当たり触媒全体積の 450 倍及び同じく酸素を 225 倍流通させ、加熱して塩素を得る反応を 80 時間行う。このときの塩化水素の転化率は 70% 以上とする。反応後、触媒 a 、 b または c を、一旦 450℃ で 2 時間水素還元する。次に、 a 、 b および c の各触媒に対して、CO を吸着させ、その後昇温脱離を行って脱離してくる CO と CO₂ の量を測定する。かくして、 a 、 b または c の各触媒について測定された CO と CO₂ の脱離量を $K(a)$ 、 $K(b)$ および $K(c)$ とする。

$L(a) \sim L(c)$: 塩素を得る反応を 500～520 時間行うこと以外、上記 $K(a) \sim K(c)$ を求める場合と同様に行い、 a 、 b または c の各触媒について測定された CO と CO₂ の脱離量を $L(a)$ 、 $L(b)$ および $L(c)$ とする。

また、本発明のうち第二の発明は、触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸

化して塩素を製造する方法であって、該触媒として、 $N(a)/M(a)$ 、 $N(b)/M(b)$ および $N(c)/M(c)$ のうち、当該比率が 0.8 以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法に係るものである。

$M(a) \sim M(c)$: 担持酸化ルテニウム触媒 a、b および c を、テスト反応管の入り口から a、b および c の順にテスト反応管に充填する。ただし、標準テスト条件として触媒 a、b および c の充填重量と充填密度から計算した充填体積比率は、2 : 13 : 5 である。触媒 b は b' と b'' から構成されてもよく、a と b が同一の触媒であってもよい。次に、充填した触媒全体の体積を 1 としたとき、塩化水素を標準状態で 1 時間当たり触媒全体積の 450 倍及び同じく酸素を 225 倍流通させ、加熱して塩素を得る反応を 80 時間行う。このときの塩化水素の転化率は 70 % 以上とする。かくして、反応後の a、b または c の各触媒について測定された触媒活性を $M(a)$ 、 $M(b)$ および $M(c)$ とする。

$N(a) \sim N(c)$: 塩素を得る反応を 500 ~ 520 時間行うこと以外、上記 $M(a) \sim M(c)$ を求める場合と同様に行い、反応後の a、b または c の各触媒について測定された触媒活性である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において使用される触媒は、 $L(a)/K(a)$ 、 $L(b)/K(b)$ および $L(c)/K(c)$ のうち、当該比率が 0.8 以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒または、 $N(a)/M(a)$ 、 $N(b)/M(b)$ および $N(c)/M(c)$ のうち、当該比率が 0.8 以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒である。ここで、 $K(a) \sim K(c)$ 、 $L(a) \sim L(c)$ 、 $M(a) \sim M(c)$ および $N(a) \sim N(c)$ は下記のとおり定義される。

$K(a) \sim K(c)$: 担持酸化ルテニウム触媒 a、b および c を、テスト反応管の入り口から a、b および c の順にテスト反応管に充填する。ただし、標準テスト条件として触媒 a、b および c の充填重量と充填密度から計算した充填体積比率は、2 : 13 : 5 である。触媒 b は b' と b'' から構成されてもよく、a と b が同一の触媒であってもよい。次に、充填した触媒全体の体積を 1 としたとき、塩化水素を標準状態で 1 時間当たり触媒全体積の 450 倍及び同じく酸素を 2

25倍流通させ、加熱して塩素を得る反応を80時間行う。このときの塩化水素の転化率は70%以上とする。反応後、触媒a、bまたはcを、一旦450℃で2時間水素還元する。次に、a、bおよびcの各触媒に対して、COを吸着させ、その後昇温脱離を行って脱離してくるCOとCO₂の量を測定する。かくして、a、bまたはcの各触媒について測定されたCOとCO₂の脱離量をK(a)、K(b)およびK(c)とする。さらに、a、bおよびcの充填順序を変えて同様にテストを行なった場合のCOとCO₂の脱離量を、K'(a)、K'(b)およびK'(c)とする。

L(a)~L(c)：塩素を得る反応を500~520時間行うこと以外、上記K(a)~K(c)を求める場合と同様に行い、a、bまたはcの各触媒について測定されたCOとCO₂の脱離量をL(a)、L(b)およびL(c)とする。さらに、同様にa、bおよびcの充填順序を変えて同様にテストを行なった場合のCOとCO₂の脱離量を、L'(a)、L'(b)およびL'(c)とする。このとき、L'(a)/K'(a)、L'(b)/K'(b)およびL'(c)/K'(c)のうち、当該比率が0.8以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法も本発明に含まれる。

M(a)~M(c)：担持酸化ルテニウム触媒a、bおよびcを、テスト反応管の入り口からa、bおよびcの順にテスト反応管に充填する。ただし、標準テスト条件として触媒a、bおよびcの充填重量と充填密度から計算した充填体積比率は、2:13:5である。触媒bはb'とb''から構成されてもよく、aとbが同一の触媒であってもよい。次に、充填した触媒全体の体積を1としたとき、塩化水素を標準状態で1時間当たり触媒全体積の450倍及び同じく酸素を225倍流通させ、加熱して塩素を得る反応を80時間行う。このときの塩化水素の転化率は70%以上とする。かくして、反応後のa、bまたはcの各触媒について測定された触媒活性をM(a)、M(b)およびM(c)とする。さらに、a、bおよびcの充填順序を変えて同様にテストを行なった場合の触媒活性を、M'(a)、M'(b)およびM'(c)とする。

N(a)~N(c)：塩素を得る反応を500~520時間行うこと以外、上記M(a)~M(c)を求める場合と同様に行い、反応後のa、bまたはcの各触

媒について測定された触媒活性である。さらに、同様に a、b および c の充填順序を変えて同様にテストを行なった場合の触媒活性を、 $N' (a)$ 、 $N' (b)$ および $N' (c)$ とする。このとき、 $N' (a) / M' (a)$ 、 $N' (b) / M' (b)$ および $N' (c) / M' (c)$ のうち、当該比率が 0.8 以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法も本発明に含まれる。

【0008】

我々は、種々の方法により触媒活性の低下の少ない触媒の開発に成功し、本発明を完成した。

【0009】

第一の方法としては、600～900℃の温度で焼成した担体を用いて調製した触媒を用いる方法があげられる。好ましくは700～900℃の温度で焼成した担体を用いて調製した触媒を用いる方法があげられ、さらに好ましくは700～900℃の温度で焼成した酸化チタン担体を用いて調製した触媒を用いる方法があげられる。この担体を用いて触媒調製する事によって第一の発明で示した500～520時間反応後のCOの昇温脱離から得られるCOとCO₂の脱離量Kと80時間反応後のCOの昇温脱離から得られるCOとCO₂の脱離量Lの比率L/Kが0.8以上を満たす触媒を得ることができ、従来では得ることのできなかった、活性低下の少ない触媒を開発することができた。かかる特定の触媒を用いる事により、初めて前記の本発明が解決しようとする課題が完全に解決しうる。

【0010】

塩化水素を酸化して塩素を得る反応のテスト法について以下に示す。テスト反応管に用いられる材質としては、ニッケル、ガラス、石英ガラス、タンタルなどがあげられる。反応ガスおよび生成ガスは腐食性を持つので、その他の材質を用いる場合は、注意が必要である。また、触媒 a、b および c を充填する際、触媒の活性が高い場合には反応熱が除熱しきれない事があるので、αアルミナボールなどで希釈し、除熱効率を上げることもできる。触媒層の熱伝導度が不十分な場合、反応熱が除熱できず、温度が局所的に上昇して、反応温度の制御が困難となり、正しいテストができないことがある。また、触媒 a、b および c については

各触媒に反応温度を設定することができる。通常、触媒 a、b および c については 250～450℃で反応する。反応温度が高すぎると平衡的に塩化水素の転化率が 70%に達しない。一方、反応温度が低すぎても触媒の活性が低い場合、転化率が 70%に達しない。このような点に注意し、反応を行えば再現性の良いテスト結果を得ることができる。

【0011】

以上で説明した 500～520 時間反応後の触媒の CO の昇温脱離量 L と 80 時間反応後の触媒の CO 脱離量 K の比率について説明する。反応後の触媒を一旦水素還元して CO を吸着させ、昇温して脱離量を測定する操作は活性なルテニウムに吸着した CO 量を測定する操作に対応する。よって、CO の昇温脱離 (CO-TPD) は触媒の活性点を測定することを意味する。よって、L/K が 0.8 以上であることは、500～520 時間反応後の触媒の活性点が 80 時間後の活性点の量の 80%以上存在することを意味し、活性低下が少ない、寿命の長い触媒であることを意味する。なお、CO-TPD については担持酸化ルテニウム触媒を 450℃で 2 時間水素還元した後、CO を室温で 100 mmHg の圧力下、20 分間吸着させ、真空排気した後、10℃/min で昇温しながら、610℃まで昇温して、脱離した CO と CO₂ の量を測定した。詳しい説明は、実施例において行う。

【0012】

また、同様に第二の発明で示した 500～520 時間反応後の触媒活性 N と 80 時間反応後の触媒活性 M の比率が 0.8 以上であるということは 500～520 時間反応後の触媒活性が 80 時間反応後の触媒活性の 80%以上であるということの意味し、活性低下の少ない、寿命の長い触媒であることを意味している。

【0013】

次に触媒 a、b および c の調製方法を説明する。

触媒 a、b および c に使用する担持酸化ルテニウム触媒としては担体に担持したルテニウム化合物を還元性化合物または還元性化合物と塩基性化合物の混合溶液で処理し、次に酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒があげられる。

【0014】

担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、及び複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい担体は、酸化チタンである。

【0015】

担体に担持するルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 K_3RuCl_6 、 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 、 K_2RuCl_6 などのクロロルテニウム酸塩、 $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ などのクロロルテニウム酸塩水和物、 K_2RuO_4 などのルテニウム酸の塩、 Ru_2OCl_4 、 Ru_2OCl_5 、 Ru_2OCl_6 などのルテニウムオキシ塩化物、 $\text{K}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_4$ などのルテニウムオキシ塩化物の塩、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物、その他のルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$ (R =炭素数1-3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物などがあげられる。好ましいルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0016】

担体にルテニウム化合物を担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。

【0017】

担体に担持したルテニウム化合物を処理する還元性化合物としてはヒドラジン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、ヒドロキシルアミン又はギ酸があげられる。又は、ヒドラジン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、ヒドロキシルアミン又はギ酸の水溶液又はアルコールなどの有機溶媒の溶液があげられるが、好ましくは、ヒドラジン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド及びヒドラジン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒドの溶液があげられ、更に好ましくは、ヒドラジン及びヒドラジンの溶液があげられる。また、担体に担持したルテニウム化合物を処理する還元性化合物としては酸化還元電位が $-0.8 \sim -0.5$ Vの化合物もあげられ、その水溶液やアルコールなどの有機溶媒の溶液もあげられる。ここでは酸化還元電位の代りに標準電極電位を代用する。上記に例示した化合物のうち、標準電極電位を示すとヒドラジンは、 -0.23 V、ホルムアルデヒドは、 0.056 V、ギ酸は、 -0.199 Vである。また、還元性化合物のアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【0018】

また、塩基性化合物としてはアンモニア及びアルキルアミン、ピリジン、アニリン、トリメチルアミン、ヒドロキシルアミンなどのアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属炭酸塩、四級アンモニウム塩のヒドロキシド、トリエチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムなどがあげられる。

【0019】

担体に担持したルテニウム化合物を還元性化合物で処理する方法としては、ルテニウム化合物を担体に担持した後に乾燥し、還元性化合物、又は、還元性化合物の溶液に浸漬したり、還元性化合物、又は、還元性化合物の溶液を含浸したりする方法があげられる。また、還元性化合物のアルカリ水溶液に浸漬するのも好ましい方法である。

【0020】

還元性化合物又は還元性化合物のアルカリ水溶液で処理した後にアルカリ金属

塩化物を添加する方法も好ましい方法である。

【0021】

次いで、酸化する方法としては、空气中で焼成する方法が例としてあげられる。

【0022】

酸化ルテニウムと担体の重量比は、好ましくは、 $0.1/99.9 \sim 20.0/80.0$ であり、より好ましくは、 $0.5/99.5 \sim 15.0/85.0$ であり、更により好ましくは $1.0/99.0 \sim 15.0/85.0$ である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、などが例としてあげられる。

【0023】

本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものを還元性化合物で処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

以上の工程でアルカリ処理工程と還元性化合物処理工程を同時に行うために還元性化合物のアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【0024】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム化合物担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジン、メタノール、エタノール又はホルムアルデヒドで処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

以上の工程でアルカリ処理工程と還元性化合物処理工程を同時に行うために還元性化合物のアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【 0 0 2 5 】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製するより好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得たものを酸化する工程

以上の工程でアルカリ処理工程とヒドラジン処理工程を同時に行うためにヒドラジンのアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【 0 0 2 6 】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

以上の工程でアルカリ処理工程とヒドラジン処理工程を同時に行うためにヒドラジンのアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。

【0027】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。活性低下の少ない、寿命の長い触媒を調製する方法としては種々の方法があげられるが、1つは、600～900℃の温度で焼成した担体を用いる方法があげられる。好ましくは700～900℃の温度で焼成した担体があり、さらに好ましくは700～900℃の温度で焼成した酸化チタン担体がある。担体に担持するルテニウム化合物としては、既に例示した種々のルテニウム化合物があげられるが、その中でも、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物が好ましい例としてあげられる。好ましいハロゲン化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0028】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を含浸させる、平衡吸着させるなどの方法で担持する。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。次に含浸したものを乾燥することもできるし、乾燥せずにアルカリ処理することもできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。含浸したものを乾燥する条件として、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0029】

アルカリ処理工程はハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程である。アルカリ処理工程で使用されるアルカリはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、及びアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられる。

アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、が用いられる。溶媒としては水が好ましく用いられる。アルカリの濃度は用いるアルカリによって異なるが、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ mol/l}$ があげられる。

【0030】

ハロゲン化ルテニウムとアルカリのモル比はハロゲン化ルテニウム1モルに対してたとえば水酸化ナトリウムであれば3モルが当量であるが、好ましくはハロゲン化ルテニウムの $0.1 \sim 20$ 倍当量のアルカリが使用される。アルカリを添加する方法としては、アルカリの溶液に含浸する、アルカリの溶液に浸漬するなどの方法がある。アルカリの溶液に含浸する時間は通常60分以内であるが、含浸する時間が長いと触媒の活性が低下するので、好ましくは、10分以内があげられる。温度は好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ が用いられるが、より好ましくは $10 \sim 60^\circ\text{C}$ があげられる。

【0031】

ヒドラジン処理工程はアルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程である。ヒドラジンで処理する方法としては、ヒドラジンの溶液に含浸する、ヒドラジンの溶液に浸漬するなどの方法がある。前工程でアルカリ処理を行った担持ハロゲン化ルテニウムとアルカリ溶液は混合された状態で、ヒドラジン溶液に加えられてもかまわないし、アルカリ溶液を濾別してからヒドラジン溶液に加えてもかまわない。担持ハロゲン化ルテニウムにアルカリを含浸した後、直ちにヒドラジン溶液に加える方法が好ましい方法としてあげられる。ヒドラジン処理工程で使用されるヒドラジンの濃度は、好ましくは 0.1 mol/l 以上があげられるが、ヒドラジン-水和物などのヒドラジン水和物をそのまま用いてもよい。あるいはアルコールなどの有機溶媒の溶液として使用される。好ましくは、ヒドラジン水溶液あるいはヒドラジン水和物が用いられる。ヒドラジンは無水物も一水和物も使用できる。ハロゲン化ルテニウムとヒドラジンのモル比は、好ましくはハロゲン化ルテニウムの $0.1 \sim 20$ 倍モルが使用される。ヒドラジンの溶液に浸漬する時間は好ましくは5分～5時間があげられるが、より好ましくは、10分～2時間があげられる。温度は、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ があげられるが、より好ましくは、 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ があげられる。ヒドラジン溶液に浸漬した後に

好ましくは、処理した固体は溶液と濾別される。

【0032】

以上の工程でアルカリ処理工程とヒドラジン処理工程を同時に行うためにヒドラジンのアルカリ水溶液を用いるのも好ましい方法である。方法としては、好ましいアルカリの使用量と好ましいヒドラジンの使用量を水溶液の形で混合したものに、ハロゲン化ルテニウム担持工程で得られたものを徐々に加えて、5分～5時間処理する方法が好ましい方法としてあげられる。

【0033】

より好ましい方法としては、アルカリ処理工程及びヒドラジン処理工程で製造した固体を洗浄してアルカリ及びヒドラジンを除去し、乾燥して、次のアルカリ金属塩化物添加工程でアルカリ金属塩化物を添加した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。

【0034】

更に好ましい方法としては、アルカリ処理工程及びヒドラジン処理工程で製造した固体を、アルカリ金属塩化物の水溶液で洗浄した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。この方法は、アルカリ及びヒドラジンの除去とアルカリ金属塩化物の添加を同じ工程で行えるため好ましい。

【0035】

アルカリ金属塩化物添加工程はアルカリ処理工程及びヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で得られた固体を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、アルカリ処理工程及びヒドラジン処理した固体を酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

【0036】

アルカリ金属塩化物としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモ

ル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5.0が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【0037】

アルカリ金属塩化物の添加方法としては、洗浄、乾燥されたアルカリ処理及びヒドラジン処理ルテニウム担持物にアルカリ金属塩化物の水溶液を含浸する方法があげられるが、アルカリ処理及びヒドラジン処理されたルテニウム担持物を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法が更に好ましい方法としてあげられる。

【0038】

得られた固体の洗浄の際にpHを調整する目的でアルカリ金属塩化物の水溶液に塩酸を添加することもできる。アルカリ金属塩化物の水溶液の濃度は好ましくは0.01～10mol/lがあげられるが、より好ましくは、0.1～5mol/lがあげられる。

【0039】

洗浄の目的はアルカリ及びヒドラジンを除去することであるが、本発明の効果を損ねない範囲でアルカリ及びヒドラジンを残存させることもできる。

【0040】

アルカリ金属塩化物を含浸した後、得られた固体は通常乾燥される。乾燥条件は、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0041】

酸化工程はアルカリ処理工程及びヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いた場合）である。酸化工程としては空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、アルカリ処理及びヒドラジン処理したものを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常は空気があげられる。

【0042】

焼成温度は、好ましくは100～600℃であり、より好ましくは280～450℃である。焼成温度が低すぎるとアルカリ処理及びヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウム前駆体のまま多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、好ましくは30分～10時間である。

【0043】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが重要である。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0044】

焼成により、担体に担持されたアルカリ処理及びヒドラジン処理により生成した粒子は担持酸化ルテニウム触媒に変換される。アルカリ処理及びヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、アルカリ処理及びヒドラジン処理により生成した粒子は、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、アルカリ処理及びヒドラジン処理により生成した粒子が残留していることも許容され得る。

【0045】

アルカリ処理及びヒドラジン処理をしたものを酸化処理をした後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

【0046】

洗浄した固体は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0047】

以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であり、塩化ルテニウムを水素で還元したものを酸化して調製した触媒よりも高活性であった。また、従来の塩化ルテニウムをヒドラジン処理し、酸化処理した触媒よりも、アルカリ前処理してヒドラジン処理するか、あるいはアルカリ処理及びヒドラジン処理を同時に行った後に、酸化処理した触媒の方が高活性であった。

【0048】

本発明は、上記の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得るものである。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成できるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

【0049】

反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウム酸化物の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、 $100\sim 500^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ があげられ、更に好ましくは $200\sim 380^{\circ}\text{C}$ があげられる。反応圧は通常大気圧 ~ 50 気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は $1/4$ モルであるが、理論量の $0.1\sim 10$ 倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比 $GHSV$ で表わすと、通常 $10\sim 20000\text{h}^{-1}$ 程度である。

【0050】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

実施例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）60.1gに純水42.1gと酸化チタンゾル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38wt%）7.9gを加え混練した。混練したものに、室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。乾燥したことによる水の減少量は0.5gであった。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン54.0gを得た。得られた固体のうち27.3gを空气中で、室温から800℃まで2時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、26.7g白色のヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体20.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%）1.61gと10.2gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液8.34gと純水121g、ヒドラジン1水和物2.02gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは8.9、5回目の洗浄液のpHは5.7であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し20.6gの青灰色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、20.6gの青灰色押出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度を測定するため50mlのメスシリンダーに触媒を充填し、下式に従って、充填重量と充填体積から充填密度を求めたところ0.91であった。

充填密度＝充填重量／充填体積

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 3.8 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.9 \text{ 重量\% であつた。}$$

このようにして得られた触媒を触媒 c とした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の 100% ルチル型酸化チタン粉末（堺化学（株）製、STR-60R）30.0g と α -アルミナ粉末（住友化学工業（株）AES-12）30.0g をよく混合した。混合したものに 38 重量% TiO_2 ソル（堺化学（株）CSB）7.9g と純水 22.0g の混合溶液を添加し、混練した。この混合物を 1.5mm ϕ のヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃ で 4 時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナ 53.1g を得た。得られた固体を空气中で、室温から 800℃ まで 2.2 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成し、52.3g の白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。焼成後、ヌードル状固体を 5mm 程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。次いで、この担体 25.0g に市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3wt%）1.01g と 6.9g の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃ で 2 時間乾燥した。次いで、得られた固体を 2N 水酸化カリウム溶液 5.21g と純水 150g、ヒドラジン 1 水和物 1.26g からなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1 時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に 500ml の純水を加えて、30 分間洗浄した後、濾別した。この操作を 5 回くりかえした。この時の 1 回目の洗浄液の pH は 9.1、5 回目の洗浄液の pH は 6.7 であつた。濾別した固体に 0.5mol/l 塩化カリウム溶液 50g を加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を 3 回繰り返した。得られた固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空气中で、室温から 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成し 24.8g の青灰色固体を得た。焼成後、500ml の純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴

下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を 60℃で 4 時間乾燥することにより、20.6 g の青灰色押し出し状酸化チタン-α-アルミナ担体酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度は 1.02 であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.4 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒 b とした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の α-アルミナ粉末（住友化学工業（株）AES-12）30.1 g と塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3 wt%）1.62 g と 3.0 g の純水およびアルミナゾル（日産化学社製、アルミナゾル 200）8.53 g をよく混合した。混合したものに室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を 1.5 mm φ のヌードル状に押し出し成型した。次いで、空气中、60℃で 4 時間乾燥し、茶色のヌードル状塩化ルテニウム-α-アルミナを得た。得られた固体を空气中で、室温から 350℃まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成し、25.8 g の灰色のヌードル状の α-アルミナ担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 1.9 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 2.5 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒と同様の調製法で調製した触媒（充填密度 1.31）を触媒 a とした。

以上によって調製された触媒 a、b および c を用い、触媒層の入り口から触媒の体積比率を a : b : c = 2 : 13 : 5 とし、同体積比率の α-アルミナ球（ニッカトー（株）製、SSA995、2 mm 球）で希釈し、内径 15 mm で内部に外径 6 mm の熱電対保護管を入れたガラス製のテスト反応管に充填した。この時、

充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒 a : 0.68 ml (0.89 g)

触媒 b : 4.33 ml (4.42 g)

触媒 c : 1.69 ml (1.54 g)

充填した触媒の総体積は 6.7 ml であった。触媒層 a および b を上部ゾーンとし c を下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。塩化水素ガスを 50 ml/min、酸素ガスを 25 ml/min (いずれも 0℃、1 気圧換算) 常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を 70% 以上に保ち、80 時間同条件下で運転した。80 時間でのガラス製のテスト反応管の上部のゾーンの内温 (ホットスポット) は 343℃ であり、同様に下部のゾーンを内温 (ホットスポット) は 302℃ であった。この時のテスト反応管出口のガスを 30% ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。その結果、塩化水素の転化率は 91.6% であった。

触媒 c について、この 80 時間の反応後触媒を抜き出し、TPD 昇温脱離スペクトル装置 (日本ベル社製) を用い、以下の条件で CO の脱離量 $K(c)$ を測定する。すなわち、触媒 c 0.164 g を量り取り、ヘリウム雰囲気下、30 分で 300℃ まで昇温し、同温度で 1 時間で処理する。その後 15 分で 450℃ まで昇温し、水素雰囲気下、同温度で 2 時間処理する。ついで、室温まで冷却し、100 mmHg の圧力で CO ガスを 20 分間吸着させる。次いで、真空排気し、余剰の CO を取り除く。次に、10℃/min で、室温から、610℃ まで昇温し、脱離した CO と CO₂ を測定 (MASS スペクトル) する。このとき脱離する CO₂ は吸着した CO が触媒中の酸素と反応し、生成するものである。脱離した CO および CO₂ が吸着した CO 量に対応する。ここで、測定された脱離 CO および CO₂ の MASS スペクトルの面積を A_{CO} および A_{CO_2} とする。測定された CO の MASS スペクトルは CO₂ のフラグメントも含まれるため、CO のスペクトルを補正する必要がある。本測定における CO₂ のフラグメントは 11.5% であった。よって、脱離した CO の MASS スペクトルの補正は (1) 式のようになる。

$$D_{CO} = A_{CO} - 0.115 \times A_{CO_2} \quad (1)$$

D_{CO} : 以下の条件で測定されたMASSスペクトル面積 (a. u)

イオン化電圧 70 eV

イオン源 デュアルタングステンフィラメント

マスフィルタ 四重極

検出部 チャンネル型2次電子増倍器

また、COとCO₂のMASSスペクトル感度は異なるため、CO₂のスペクトルの感度補正を行う必要がある。本測定においてCOとCO₂の感度比は、

$$CO : CO_2 = 1 : 0.77$$

であった。脱離したCO₂はすべて吸着したCOが触媒上で反応し生成したと考えられるので、CO₂に酸化されたCOの量は(2)式のようになる。

$$(CO_2 \text{ に酸化されたCOのMASSスペクトル面積}) D_{CO_2} = A_{CO_2} / 0.77 \quad (2)$$

(1)、(2)式から脱離したCOおよびCO₂のMASSスペクトル面積Aは(3)式のように補正される。

$$A = D_{CO} + D_{CO_2} \quad (3)$$

また、CO吸着量 8.5 μmol の標準試料 5.5 wt% Pt/SiO₂ 触媒を用いてCO-TPDを測定したところAの値が4121849となった。よって、K(c)の値は(4)式のようになる。

$$K(c) = A \times 8.5 / 4121849 / 0.164 \quad (4)$$

触媒cについて(4)のAの値は2990559となる。

この時のK(c)の値は37.65 μmol/g-触媒となる。

更に、以下の条件で、触媒dの活性M(c)を測定した。触媒c 1.0gを2mm球の市販のα-アルミナ担体(ニッカト- (株)製、SSA995) 4gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管(内径12mm)に充填し、塩化水素ガスを77ml/min、酸素ガスを77ml/min(いずれも0℃、1気圧換算)常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温(ホットスポット)を299℃とした。反応開始2.2時間後の時点で、反応管出口のガ

スを 30 重量%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $8.6 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ - 触媒であった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性 ($\text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ - 触媒) = 単位時間当りの出口塩素生成量 (mol / min) / 触媒重量 (g)

次に、触媒 a および c として M (c) を測定した際に用いた触媒 a および c を用い、触媒 b として M (c) を測定した際に用いた触媒と同様の調製法で調製した触媒を使用して、以下の実験を行った。触媒層の入り口から触媒の体積比率を $a : b : c = 2 : 13 : 5$ とし、同体積比率の α -アルミナ球 (ニッカトー (株) 製、SSA995、2 mm 球) で希釈し、内径 14 mm で内部に外径 5 mm の熱電対保護管を入れたニッケル製のテスト反応管に充填した。この時、充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒 a : 1.73 ml (2.27 g)

触媒 b : 11.12 ml (11.35 g)

触媒 c : 4.33 ml (3.94 g)

充填した触媒の総体積は 17.2 ml であった。触媒層 a および b を上部ゾーンとし c を下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。塩化水素ガスを $130 \text{ ml} / \text{min}$ 、酸素ガスを $65 \text{ ml} / \text{min}$ (いずれも 0°C 、1 気圧換算) 常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を 70% 以上に保ち、512 時間同条件下で運転した。512 時間でのニッケル製のテスト反応管の上部のゾーンの内温 (ホットスポット) は 352°C であり、同様に下部のゾーンの内温 (ホットスポット) は 301°C であった。この時の塩化水素の転化率は 91.1% であった。

触媒 c について、この 512 時間の反応後触媒を抜き出し、サンプル量を 0.156 g とする以外は CO の脱離量 K (c) の測定と同様の条件で CO の脱離量 L (c) を測定する。この時の L (c) の値は $34.53 \mu\text{mol} / \text{g}$ - 触媒となる。

これらから、 $L(c)/K(c) = 0.92$ となる。

更に、以下の条件で、触媒dの活性 $N(c)$ を測定した。触媒c 2.5gを2mm球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー(株)製、SSA995）10gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填し、塩化水素ガスを192ml/min、酸素ガスを192ml/min常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を300℃とした。反応開始2.0時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $7.6 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。

これらから、 $N(c)/M(c) = 0.89$ となった。

かくして得られた触媒cは、活性が高く、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能であり、更には当該反応において用いる場合、寿命の長い触媒となり得る。

【0051】

比較例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）50.0gに純水33.6gと酸化チタンソル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38wt%）6.59gを加え混練した。混練したものに、室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥した。同様に、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）20.0gに純水13.3gと酸化チタンソル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38wt%）2.65gを加え混練した。混練したものに、室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥した。これらの乾燥物を混合した後、空气中で、室温から500℃まで1.4時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、64.8gの白色ヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体62.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3wt%

) 5.04 g と 34.1 g の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液26.1 g と純水372 g、ヒドラジン1水和物6.33 g からなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500 ml の純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.0、5回目の洗浄液のpHは7.2であった。濾別した固体に0.5 mol/l 塩化カリウム溶液50 g を加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空気中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、青灰色固体を得た。焼成後、500 ml の純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、62.6 g の青灰色押し出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度は0.77であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 3.8 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.9 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒cとした。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の100%ルチル型酸化チタン粉末（堺化学（株）製、STR-60R）30.0 g と α -アルミナ粉末（住友化学工業（株）AL31-03）30.0 g をよく混合した。混合したものに38重量% TiO_2 ソル（堺化学（株）CSB）7.91 g と純水19.6 g の混合溶液を添加し、混練した。この混合物を1.5 mm ϕ のヌードル状に押し出し成型した。次いで、空気中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナを得た。得られた固体を空気中で、室温から500℃まで1.4時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、55.7 g の白色のヌードル状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。焼成後、ヌードル状固体を5 mm 程度の長

さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン- α -アルミナ担体を得た。次いで、この担体 45.0 g に市販の塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3 wt %) 1.83 g と 14.0 g の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を 2 N 水酸化カリウム溶液 9.48 g と純水 270 g、ヒドラジン 1 水和物 2.30 g からなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。1 時間後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に 500 ml の純水を加えて、30 分間洗浄した後、濾別した。この操作を 5 回くりかえした。この時の 1 回目の洗浄液の pH は 9.2、5 回目の洗浄液の pH は 7.2 であった。濾別した固体に 0.5 mol/l 塩化カリウム溶液 50 g を加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を 3 回繰り返した。得られた固体を 60℃で4時間乾燥し、灰色固体を得た。次いで、空気中で、室温から 350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、青黒色固体を得た。焼成後、500 ml の純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を 60℃で4時間乾燥することにより、45.4 g の青灰色押出し状酸化チタン- α -アルミナ担体酸化ルテニウム触媒を得た。この触媒の充填密度は 0.97 であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.0 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.5 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒 b とした。

実施例 1 の触媒 a として用いた触媒を触媒 a として用い、触媒層の入り口から触媒の体積比率を $a : b : c = 2 : 13 : 5$ とし、同体積比率の α -アルミナ球 (ニッカトー (株) 製、SSA995、2 mm 球) で希釈し、内径 15 mm で内部に外径 6 mm の熱電対保護管を入れたガラス反応管に充填した。この時、充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒 a : 1.73 ml (2.27 g)

触媒 b : 11.21 ml (10.88 g)

触媒 c : 4.32 ml (3.33 g)

充填した触媒の総体積は 17.3 ml であった。触媒層 a および b を上部ゾーンとし c を下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。反応開始から 54 時間まで、塩化水素ガスを 127 ml/min、酸素ガスを 66 ml/min (いずれも 0℃、1 気圧換算) 常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。54 時間から 80 時間まで、塩化水素ガスを 130 ml/min、酸素ガスを 66 ml/min (いずれも 0℃、1 気圧換算) 常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を 70% 以上に保った。80 時間でのガラス反応管の上部のゾーンの内温 (ホットスポット) は 341℃ であり、同様に下部のゾーンの内温 (ホットスポット) は 302℃ であった。この時の反応管出口のガスを 30% ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。その結果、塩化水素の転化率は 91.0% であった。

触媒 c について、この 80 時間の反応後触媒を拔出し、触媒 c 2.5 g を 2 mm 球の市販の α -アルミナ担体 (ニッカトー(株)製、SSA995) 10 g とよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管 (内径 12 mm) に充填し、塩化水素ガスを 192 ml/min、酸素ガスを 192 ml/min、内温 (ホットスポット) を 300℃ とした以外は実施例 1 の活性 M (c) の反応方法に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $7.1 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

更に、以下の実験を行った。触媒層の入り口から触媒の体積比率を a : b : c = 2 : 13 : 5 とし、同体積比率の α -アルミナ球 (ニッカトー(株)製、SSA995、2 mm 球) で希釈し、内径 14 mm で内部に外径 5 mm の熱電対保護管を入れたニッケル製テスト反応管に充填した。この時、充填した触媒の充填体積を以下に示す。

触媒 a : 1.73 ml (2.27 g)

触媒 b : 11.25 ml (10.91 g)

触媒 c : 4.32 ml (3.33 g)

充填した触媒の総体積は 17.3 ml であった。触媒層 a および b を上部ゾー

ンとし、cを下部ゾーンとして、それぞれのゾーンを電気炉で加熱した。塩化水素ガスを130 ml/min、酸素ガスを64 ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に上部から下部へ流通させ供給した。塩化水素の反応転化率を70%以上に保ち、502時間同条件下で運転した。502時間でのニッケル製テスト反応管の上部のゾーンの内温（ホットスポット）は352℃であり、同様に下部のゾーンの内温（ホットスポット）は302℃であった。この時の反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。その結果、塩化水素の転化率は83.3%であった。

触媒cについて、この512時間の反応後触媒を拔出し、触媒cの活性N(c)を測定した。触媒c 2.5gを2mm球の市販の α -アルミナ担体（ニッカト-（株）製、SSA995）10gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填し、実施例1の活性N(c)の反応方法に準拠して行った。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。

これらから、 $N(c) / M(c) = 0.79$ となった。

【0052】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能とし、更には当該反応において用いる、寿命の長い触媒の製造方法を示し、その触媒を用いた塩素の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能とし、更には当該反応において用いる、寿命の長い触媒の製造方法を示し、その触媒を用いた塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、該触媒として、 $L(a)/K(a)$ 、 $L(b)/K(b)$ および $L(c)/K(c)$ のうち、当該比率が 0.8 以上である一つ以上の担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法。

$K(a) \sim K(c)$: 担持酸化ルテニウム触媒 a、b および c を、テスト反応管の入り口から a、b および c の順にテスト反応管に充填する。ただし、標準テスト条件として触媒 a、b および c の充填重量と充填密度から計算した充填体積比率は、2 : 13 : 5 である。触媒 b は b' と b'' から構成されてもよく、a と b が同一の触媒であってもよい。次に、充填した触媒全体の体積を 1 としたとき、塩化水素を標準状態で 1 時間当たり触媒全体積の 450 倍及び同じく酸素を 225 倍流通させ、加熱して塩素を得る反応を 80 時間行う。このときの塩化水素の転化率は 70 % 以上とする。反応後、触媒 a、b または c を、一旦 450℃ で 2 時間水素還元する。次に、a、b および c の各触媒に対して、CO を吸着させ、その後昇温脱離を行って脱離してくる CO と CO₂ の量を測定する。かくして、a、b または c の各触媒について測定された CO と CO₂ の脱離量を $K(a)$ 、 $K(b)$ および $K(c)$ とする。

$L(a) \sim L(c)$: 塩素を得る反応を 500 ~ 520 時間行うこと以外、上記 $K(a) \sim K(c)$ を求める場合と同様に行い、a、b または c の各触媒について測定された CO と CO₂ の脱離量を $L(a)$ 、 $L(b)$ および $L(c)$ とする。

【選択図】 なし

特平 11-222292

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社